



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 000 767 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(51) Int. Cl.⁷: **B41M 5/00**

(21) Anmeldenummer: **98811095.3**

(22) Anmeldetag: **03.11.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Steiger, Rolf, Dr.**
1724 Praroman (CH)
• **Peternell, Karl**
1700 Freiburg (CH)

(71) Anmelder:
ILFORD Imaging Switzerland GmbH
1723 Marly 1 (CH)

(54) **Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck**

(57) Es wird ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck beschrieben, das unter einer oder mehreren Tintenaufnahmeschichten mindestens eine Absorptionsschicht zur Fixierung der Tintenflüssigkeit aufweist, worin die Absorptionsschicht ein Aluminiumoxid-hydroxid mit 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) bezogen auf Al_2O_3 enthält, vorzugsweise in einer Menge von 50 bis 95 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge des Aluminiumoxid-hydroxids und des Bindemittels.

EP 1 000 767 A1

Beschreibung

Technisches Gebiet

5 [0001] Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, bei dem Tinten benutzt werden, die aus mindestens einem Farbstoff und einer Tintenflüssigkeit bestehen. Insbesondere bezieht sie sich auf Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das darauf aufgezeichnete Bild in Aufsicht oder Durchsicht betrachtet wird und welche aus einem Träger und mindestens zwei darauf aufgetragenen Schichten bestehen.

10 Stand der Technik

[0002] Beim Tintenstrahldruck werden Tröpfchen einer Aufzeichnungsflüssigkeit (Tinte) auf die Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials mittels unterschiedlicher Methoden aufgetragen. Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Verfahrensvarianten, den kontinuierlichen und den nichtkontinuierlichen Tintenstrahldruck.

15 [0003] Beim kontinuierlichen Tintenstrahldruck wird ein Tintenstrahl unter Druck aus einer Düse ausgestossen, der sich in einem gewissen Abstand von der Düse aufgrund der Oberflächenspannung in einzelne mikroskopisch kleine Tröpfchen auflöst. Die einzelnen Tröpfchen werden elektrisch aufgeladen und durch Ablenkplatten, die durch die digitalen Signale gesteuert werden, auf die Tintenaufnahmeschicht plaziert oder in einen Auffangbehälter abgelenkt.

[0004] Beim nichtkontinuierlichen Tintenstrahldruck, dem sogenannten "Drop-on-Demand"-Verfahren, löst das Bildsignal einen Impuls aus, der das Tröpfchen aus der Düse ausstösst. Heute wird bei den Tintenstrahldruckern vorwiegend das thermische Verfahren (Thermal Ink Jet oder Bubble Jet) verwendet. Dabei aktiviert das Bildsignal ein Heizelement, wodurch in der wässrigen Tinte eine Dampfblase entsteht, die das Tröpfchen aus einer Düse ausstösst. In neuester Zeit wird wieder vermehrt der piezoelektrische Effekt benutzt, bei dem die Tröpfchen mechanisch aus einer Düse ausgestossen werden.

25 [0005] Die heute erhältlichen Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck erfüllen nicht alle an sie gestellten Anforderungen, insbesondere besteht die Notwendigkeit, das Tintenaufnahmevermögen, die Tintenaufnahmegeschwindigkeit, die Trocknungsgeschwindigkeit, die Bildqualität sowie die Licht- und Wasserbeständigkeit weiter zu verbessern.

[0006] An Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, insbesondere für sogenannte "Photo-Feel"-Materialien, werden hohe Ansprüche gestellt. "Photo-Feel" bedeutet, dass sich ein solches Tintenstrahldruckbild wie ein Bild auf einem photographischen Silberhalogenidmaterial anfühlt. Das erzeugte Bild muss die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Hohe Auflösung
- 35 - Hohe Farbdichte
- Gute Farbwiedergabe
- Gute Wischfestigkeit
- Gute Wasserfestigkeit
- "Photo-Feel"
- 40 - Hohe Lichtechtheit
- Keine Klebrigkeit

[0007] Um dies zu erreichen, müssen die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

- 45 1. Die Tinte muss vom Aufzeichnungsmaterial rasch absorbiert werden, um kurze Trocknungszeiten zu erreichen.
2. Die aufgespritzten Tintentröpfchen müssen auf dem Aufzeichnungsmaterial möglichst kreisförmig und genau begrenzt auseinanderlaufen.
3. Die Tintenausbreitung im Aufzeichnungsmaterial darf nicht zu hoch sein, damit der Durchmesser der Farbpunkte nicht mehr als unbedingt nötig vergrössert wird.
- 50 4. Ein Tintenpunkt darf beim Überlappen mit einem vorher aufgetragenen Tintenpunkt diesen nicht beeinträchtigen oder verwischen.
5. Das Aufzeichnungsmaterial muss eine Oberfläche aufweisen, die eine hohe Dichte und Brillanz der Farben ermöglicht und "Photo-Feel" zeigt.
6. Das Aufzeichnungsmaterial muss vor und nach dem Bedrucken hervorragende physikalische Eigenschaften aufweisen.
- 55

[0008] Es handelt sich zum Teil um sich widersprechende Anforderungen, z. B. bedeutet eine zu schnelle Tintenaufnahme häufig eine Beeinträchtigung der Wischfestigkeit. Ebenfalls bringt eine "Photo-Feel"-Oberfläche die Gefahr

mit sich, dass bedruckte Bilder in Zeigetaschen kleben. Beim Nasskleben bildet sich zwischen der Oberfläche des Bildes und der Zeigetasche bei der Lagerung ein Flüssigkeitsfilm aus Tintenbestandteilen, was zu Fleckigkeit, Farbstoffübertragung auf die Folie und im Extremfall sogar zu einem Abriss der auf den Träger gegossenen Schichten bei der Trennung führen kann. Beim Trockenkleben, das nur bei Abwesenheit des Nassklebens von Bedeutung ist, erhöht sich die Haftung zwischen dem Bild und der Zeigetasche, was sich in einem Knistergeräusch bei der Trennung und Schichtverletzungen äußert.

[0009] Die zunehmende Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Tintenstrahldruckern, die immer höhere Aufzeichnungsgeschwindigkeiten ermöglichen, wirkt sich bei der Erfüllung der oben genannten Anforderungen erschwerend aus.

[0010] Ausgehend von den an das Aufzeichnungsmaterial gestellten Forderungen werden trotzdem Wege gesucht, die zu einem Bild mit möglichst hoher Farbdichte bei möglichst hoher Wischfestigkeit, kurzer Trocknungszeit und "Photo-Feel" ohne Folienkleben führen. Die besten Eigenschaften werden mit Aufzeichnungsmaterialien erreicht, bei denen auf einem Träger neben mindestens einer Tintenaufnahmeschicht mindestens eine Absorptionsschicht aufgebracht ist.

[0011] Aufzeichnungsmaterialien mit "Photo-Feel" besitzen im allgemeinen einen Träger, der keine Flüssigkeit aufnehmen kann, wie Polyesterfilm oder polyethylenbeschichtetes Papier. Dies hat jedoch lange Trocknungszeiten zur Folge.

[0012] Eines der Erfordernisse für eine rasche Trocknung ist, dass die Tintenflüssigkeit schnell von der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials wegfließen kann und unterhalb der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials fixiert wird.

[0013] Es stellt sich daher die Aufgabe, ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck anzugeben, das gleichzeitig einen hohen Glanz, "Photo-Feel" ohne Folienkleben, keine Farbstoffübertragung und eine kurze Trocknungszeit aufweist, sowie hohe Farbdichte und gute Auflösung zeigt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0014] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass ein Aufzeichnungsmaterial der folgenden Art die oben Anforderungen erfüllt, das unter einer oder mehreren Tintenaufnahmeschichten mindestens eine Absorptionsschicht zur Fixierung der Tintenflüssigkeit aufweist, worin die Absorptionsschicht ein Aluminiumoxid-hydroxid mit 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) bezogen auf Al_2O_3 enthält.

[0015] Die oberste Schicht des Aufzeichnungsmaterials enthält kein modifiziertes Aluminiumoxid-hydroxid.

[0016] Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien, die in beiden Tintenstrahldruck-Verfahren verwendet werden können.

[0017] Ein Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die neben einem hohen Tintenaufnahmevermögen verbunden mit einer raschen Tintenaufnahme eine hervorragende Bildqualität aufweisen, eine kurze Trocknungszeit besitzen, "Photo-Feel" haben sowie keine Farbstoffübertragung zeigen.

[0018] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist, solche Aufzeichnungsmaterialien mit "Photo-Feel" herzustellen, dass die einzelnen bedruckten Blätter auch bei hoher Luftfeuchtigkeit nicht zusammenkleben, in Zeigetaschen ohne Nass- oder Trockenkleben gelagert werden können und die Bildqualität auch bei langer Lagerung nicht durch Vergrößerung der Farbpunkte oder durch Farbstoffübertragung beeinträchtigt wird.

[0019] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf verbesserte Aufzeichnungsmaterialien mit ausgezeichneter Bildqualität, hohem Tintenaufnahmevermögen und kurzer Trocknungszeit. Insbesondere werden Aufzeichnungsmaterialien mit "Photo-Feel" für den Tintenstrahldruck gesucht, bei denen die darauf hergestellten Bilder eine gute Wischfestigkeit aufweisen und bei denen das Bild auch im Kontakt mit Wasser oder Licht nicht verändert oder zerstört wird.

[0020] Die Erfindung wird in der folgenden ausführlichen Beschreibung näher erläutert.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0021] Die Erfindung beschreibt Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die unter einer oder mehreren Tintenaufnahmeschichten mindestens eine Absorptionsschicht zur Fixierung der Tintenflüssigkeit aufweisen, worin die Absorptionsschicht ein Aluminiumoxid-hydroxid mit 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) bezogen auf Al_2O_3 enthält.

[0022] Bevorzugt enthält das Aluminiumoxid-hydroxid in der Absorptionsschicht 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer der Elemente Lanthan, Cer, Ytterbium und / oder Praseodym.

[0023] Die Absorptionsschicht enthält das Aluminiumoxid-hydroxid mit 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) bezo-

gen auf Al_2O_3 in einer Menge von 10 bis 95 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge des Aluminiumoxid-hydroxids und des Bindemittels. Bevorzugt werden Mengen von 50 bis 91 Gewichtsprozent. Die Herstellung solcher Aluminiumoxid-hydroxide, die die Elemente der Gruppe der Seltenen Erden enthalten, wird in der Patentanmeldung EP 0'875'394 beschrieben.

- 5 **[0024]** Besonders vorteilhafte Aufzeichnungsmaterialien werden erhalten, wenn das Aluminiumoxid-hydroxid, das die Elemente der Gruppe der Seltenen Erden enthält, zusätzlich noch mit aliphatischen Hydroxycarbonsäuren mit mehr als 2 Kohlenstoffatomen umgesetzt worden ist, wie es in der Europäischen Patentanmeldung 98810556.5 beschrieben worden ist. Das Aufzeichnungsmaterial kann diese Hydroxycarbonsäuren auch als Zusatz enthalten.
- [0025]** Bevorzugte Bindemittel in der Absorptionsschicht sind Polyvinylalkohol und Gelatine oder deren Mischung.
- 10 **[0026]** Die Absorptionsschicht besitzt vorteilhaft eine Trockenschichtdicke zwischen 1 μm und 20 μm . Besonders bevorzugt ist eine Trockenschichtdicke zwischen 2 μm und 15 μm .
- [0027]** Ein erfindungsgemässes Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck enthält in der Regel oberhalb der Absorptionsschicht mindestens eine Tintenaufnahmeschicht sowie gegebenenfalls weitere Hilfsschichten. Zwischen Träger und Absorptionsschicht können ebenfalls Hilfsschichten vorhanden sein.
- 15 **[0028]** Die Tintenaufnahmeschicht kann entweder eine Monoschicht oder eine Mehrfachsicht sein. Sie kann Bindemittel, farbfixierende Verbindungen, Pigmente, Füllstoffe und andere Hilfsmittel wie beispielsweise Dispergatoren, Härtungsmittel, Entschäumer oder pH-Regulatoren enthalten. Bei den Tintenaufnahmeschichten handelt es sich meistens um hydrophile Beschichtungen, die besonders gut für die Aufnahme der wässrigen Tinten geeignet sind.
- [0029]** Farbfixierende Verbindungen sind beispielsweise quaternäre Ammoniumpolymere wie z. B. Salze von Polyammoniummethacrylat oder Polydiallylmethylammonium oder Salze mit mindestens zweiwertigen Metallkationen, insbesondere Metallsalze der Seltenen Erden.
- 20 **[0030]** Als Bindemittel können wasserlösliche Polymere verwendet. Besonders bevorzugt sind filmbildende Polymere.
- [0031]** Die wasserlöslichen Polymere umfassen z. B. natürliche oder daraus hergestellte modifizierte Verbindungen wie Albumin, Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Natrium- oder Kaliumalginate, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, α -, β - oder γ -Cyclodextrin usw. Wenn eines der wasserlöslichen Polymere Gelatine ist, so können alle bekannten Gelatinetypen verwendet werden, wie saure Schweinehautgelatine oder alkalische Knochengelatine, sauer oder basisch hydrolysierte Gelatinen, wie auch substituierte Gelatinen, z. B. phthalierte, acetylierte oder carbamoylierte Gelatine, oder mit Trimellithsäureanhydrid umgesetzte Gelatine. Ein bevorzugtes natürliches Bindemittel ist Gelatine.
- 30 **[0032]** Synthetische Bindemittel sind z. B. Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseifte Verbindungen von Copolymeren aus Vinylacetat und anderen Monomeren; Homopolymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure usw.; Homopolymere oder Copolymere aus sulfonierten Vinylmonomeren wie z. B. Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure usw. Ebenfalls können Homopolymere oder Copolymere aus Vinylmonomeren von (Meth)acrylamid; Homopolymere oder Copolymere anderer Monomere mit Ethylenoxid; Polyurethane; Polyacrylamide; wasserlösliche Nylonpolymere; Polyvinylpyrrolidon; Polyester; Polyvinylactame; Acrylamidpolymere; substituierter Polyvinylalkohol; Polyvinylacetale; Polymere aus Alkyl- und Sulfoalkylacrylaten und -methacrylaten; hydrolysierte Polyvinylacetate; Polyamide; Polyvinylpyridine; Polyacrylsäure; Copolymere mit Maleinsäureanhydrid; Polyalkylenoxide; Copolymere mit Methacrylamid und Copolymere mit Maleinsäure eingesetzt werden.
- 35 **[0033]** Alle diese Polymere können auch als Mischungen verwendet werden. Ein bevorzugtes synthetisches Bindemittel ist Polyvinylalkohol.
- [0033]** Diese Polymere können mit wasserunlöslichen natürlichen oder synthetischen hochmolekularen Verbindungen gemischt werden, insbesondere mit Acryllatessen oder Styrolacryllatessen.
- [0034]** Als Bindemittel eignen sich auch in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere wie Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylat, Melaminharze und ähnliche.
- 40 **[0035]** Bevorzugte Bindemittel in der Tintenaufnahmeschicht sind Gelatine, Methylhydroxypropylcellulose und Poly-(2-ethyl-2-oxazolin) oder deren Mischungen.
- [0036]** Die Tintenaufnahmeschicht besitzt vorteilhaft eine Trockenschichtdicke zwischen 2 μm und 15 μm . Besonders bevorzugt ist eine Trockenschichtdicke zwischen 4 μm und 8 μm .
- 50 **[0037]** Die oben erwähnten Polymere mit vernetzbaren Gruppen können mit Hilfe eines Vernetzers oder Härters zu praktisch wasserunlöslichen Schichten umgesetzt werden. Solche Vernetzungen können kovalent oder ionisch sein. Die Vernetzung oder Härtung der Schichten erlaubt eine Veränderung der physikalischen Schichteigenschaften, wie z. B. der Flüssigkeitsaufnahme, oder der Widerstandsfähigkeit gegen Schichtverletzungen.
- [0038]** Die Vernetzer und Härter werden auf Grund der zu vernetzenden Polymere ausgesucht.
- 55 **[0039]** Organische Vernetzer und Härter umfassen z. B. Aldehyde (wie Formaldehyd, Glyoxal oder Glutaraldehyd); N-Methylolverbindungen (wie Dimethylolharnstoff oder Methylol-Dimethylhydantoin); Dioxane (wie 2,3-Dihydroxydioxan); reaktive Vinylverbindungen (wie 1,3,5-Trisacroyl-Hexahydro-s-Triazin oder Bis-(Vinylsulfonyl)methylether), reaktive Halogenverbindungen (wie 2,4-Dichloro-6-Hydroxy-s-Triazin); Epoxide; Aziridine; Carbamoylpyridinverbindun-

gen oder Mischungen zweier oder mehrere dieser erwähnten Vernetzer.

[0040] Anorganische Vernetzer und Härter umfassen z. B. Chromalaun, Aluminiumalaun oder Borsäure.

[0041] Die Schichten können auch reaktive Substanzen enthalten, die unter Einwirkung von UV-Licht, Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen oder Wärme die Schichten vernetzen.

5 [0042] Die Schichten können weiter durch den Zusatz von Füllstoffen modifiziert werden.

[0043] Mögliche Füllstoffe sind z. B. Kaolin, Ca- oder Ba-Carbonate, Siliziumdioxid, Titandioxid, Bentonite, Zeolite, Aluminiumsilikat, Calciumsilikat oder kolloidales Siliziumdioxid. Auch inerte organische Partikeln wie z. B. Kunststoffkügelchen können verwendet werden. Diese Kügelchen können aus Polyacrylaten, Polyacrylamiden, Polystyrol oder verschiedenen Copolymeren aus Acrylaten und Styrol bestehen.

10 [0044] Eine grosse Vielfalt an Trägern ist bekannt und wird auch eingesetzt. So können alle Träger, die bei der Herstellung von photographischen Materialien verwendet werden, eingesetzt werden. Verwendet werden z. B. transparente Träger aus Celluloseestern wie Cellulosetriacetat, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, oder Celluloseacetat / butyrat, Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polyamide, Polycarbonate, Polyimide, Polyolefine, Polyvinylacetale, Polyether, Polyvinylchlorid und Polyvinylsulfone. Bevorzugt werden Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat

15 wegen ihrer ausgezeichneten Dimensionsstabilität. Bei den in der photographischen Industrie eingesetzten opaken Trägern können z. B. Barytpapier, mit Polyolefinen beschichtete Papiere, weissopake Polyester wie z. B. Melinex® der Firma ICI eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind polyolefinbeschichtete Papiere oder weissopaker Polyester.

[0045] Es ist vorteilhaft, diese Träger, insbesondere Polyester, vor dem Beguss mit einer Substrierschicht zu versehen, um die Haftung der Tintenaufnahmeschichten auf dem Träger zu verbessern. Solche Substrierschichten sind in

20 der photographischen Industrie wohlbekannt und enthalten z. B. Terpolymere aus Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Acrylsäure oder aus Vinylidenchlorid, Methylacrylat und Itaconsäure.

[0046] Ebenfalls als Träger können unbeschichtete Papiere verschiedener Typen verwendet werden, die in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften grosse Unterschiede aufweisen können. Pigmentierte Papiere und „cast coated“ Papiere können ebenfalls verwendet werden, wie auch Metallfolien z. B. aus Aluminium.

25 [0047] Die verschiedenen Schichten des Aufzeichnungsmaterials im den im allgemeinen aus wässrigen Lösungen oder Dispersionen, die alle nötigen Komponenten enthalten, gegossen. In vielen Fällen werden Netzmittel als Begussmittelsmittel zugesetzt, um das Giessverhalten und die Schichtgleichmässigkeit zu verbessern.

[0048] Neben ihrer Wirkung während des Giessvorgangs können diese Verbindungen auch einen Einfluss auf die Bildqualität haben und können deshalb dementsprechend ausgewählt werden. Obwohl solche oberflächenaktiven Verbindungen in der Erfindung nicht beansprucht werden, bilden sie trotzdem einen wesentlichen Bestandteil der Erfindung.

30 [0049] Zusätzlich zu den schon erwähnten Bestandteilen können die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien zusätzliche Verbindungen enthalten, um seine Eigenschaften weiter zu verbessern, so z. B. optische Aufheller zur Verbesserung des Weissgrades, wie z. B. Stilbene, Cumarine, Triazine, Oxazole oder weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen.

35 [0050] Zur Verbesserung der Lichtechtheit können UV-Absorber, wie z. B. Benzotriazole, Benzophenone, Thiazolidone, Oxazole, Thiazole oder weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen verwendet werden. Die Menge des UV-Absorbers beträgt 200 - 2000 mg/m², vorzugsweise 400 - 1000 mg/m². Der UV-Absorber kann in jede Schicht des erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterials eingebracht werden, besonders vorteilhaft ist aber, wenn er in die oberste

40 Schicht eingebracht wird.

[0051] Es ist weiter bekannt, dass die im Tintenstrahl Druck hergestellten Bilder durch den Zusatz von Stabilisatoren und Antioxidantien geschützt werden können. Beispiele solcher Verbindungen sind sterisch gehinderte Phenole, sterisch gehinderte Amine, Chromanole usw. Die erwähnten Verbindungen können als wässrige Lösungen zu den Giesslösungen zugesetzt werden. Falls die Verbindungen nicht genügend wasserlöslich sind, können sie durch andere, bekannte Verfahren in die Giesslösungen eingebracht werden. So können die Verbindungen z. B. in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel wie z. B. niedere Alkohole, Glykole, Ketone, Ester, Amide gelöst werden. Es ist auch möglich, die Verbindungen als feinkörnige Dispersionen, als Ölemulsionen, als Cyclodextran-Einschlussverbindungen oder als Latex, der die Verbindung enthält, in die Giesslösung einzubringen.

45 [0052] Die Giesslösungen können auf verschiedene Arten auf den Träger aufgebracht werden. Die Giessverfahren schliessen z. B. den Extrusionsguss, den Luftmesserguss, den Schlitzguss, den Kaskadenguss und den Vorhangguss ein. Die Giesslösungen können auch mit einem Sprühverfahren aufgebracht werden. Die verschiedenen Schichten können nacheinander oder gemeinsam aufgebracht werden. Ein Träger kann auch beidseitig mit diesen Tintenaufnahmeschichten begossen werden. Es ist auch möglich, auf der Rückseite eine antistatische Schicht oder eine Schicht zur Verbesserung der Planlage aufzubringen. Das gewählte Giessverfahren schränkt die Erfindung aber in keiner Art und

50 Weise ein.

[0053] Tinten für den Tintenstrahl Druck bestehen im wesentlichen aus einer flüssigen Trägersubstanz und einem darin gelösten oder dispergierten Farbstoff oder Pigment. Die flüssige Trägersubstanz für Tintenstrahl Drucktinten ist im allgemeinen Wasser oder eine Mischung aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie Ethylengly-

kol, Glykole mit höherem Molekulargewicht, Glycerin, Dipropylenglykol, Polyethylenglykol, Amide, Polyvinylpyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, Cyclohexylpyrrolidon, Carbonsäuren und deren Ester, Ether, Alkohole, organische Sulfoxide, Sulfon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Cellosolve, Acrylate, Polyurethane usw.

[0054] Die nichtwässrigen Tintenbestandteile dienen allgemein als Feuchthalter, Hilfslösungsmittel, Viskositätsregler, Eindringhilfsmittel oder Trocknungsbeschleuniger.

[0055] Die organischen Verbindungen besitzen meistens einen Siedepunkt, der über dem von Wasser liegt. Tinten für den kontinuierlichen Tintenstrahl Druck können weiter anorganische oder organische Salze zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthalten. Beispiele solcher Salze sind Nitrate, Chloride, Phosphate, und die wasserlöslichen Salze wasserlöslicher organischer Säuren wie Acetate, Oxalate und Citrate. Die Farbstoffe oder Pigmente, die zur Herstellung der zusammen mit den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien verwendbaren Tinten eingesetzt werden können, beinhalten praktisch alle bekannten Klassen dieser farbigen Verbindungen. Typische Beispiele verwendeter Farbstoffe oder Pigment sind in der Patentanmeldung EP 0'559'324 aufgeführt. Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien können mit fast allen dem Stand der Technik entsprechenden Tinten verwendet werden.

[0056] Zusätzlich können die Tinten weitere Zusätze enthalten wie oberflächenaktive Substanzen, optische Aufheller, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, Konservierungsmittel und polymere Verbindungen.

[0057] Die Beschreibung der Tinten dient nur als Illustration und ist in Bezug auf die Erfindung in keiner Weise einschränkend.

[0058] Zur Prüfung der hier beschriebenen erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien und zum Vergleich mit Aufzeichnungsmaterialien des Standes der Technik wurde die folgenden Verfahren verwendet:

Nasskleben

[0059] Auf die weiter hinten beschriebenen erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahl drucker HP 660C mit Originaltinten zehnstufige Farbkeile gedruckt, wobei in Stufe 1 die Grundfarben Blaugrün, Purpur, Gelb, Rot, Grün und Blau in maximaler Dichte gedruckt wurden und anschliessend in den Stufen 2 bis 10 die fehlenden Farben in Schritten von 10 % hinzugedruckt wurden, so dass in Stufe 10 überall das Dreifarbenschwarz (Mischung von Gelb, Purpur und Blaugrün) erhalten wurde.

[0060] Diese Aufzeichnungsmaterialien wurden 1 Stunde bei Raumtemperatur getrocknet, anschliessend 16 Stunden bei 22° C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert, in Zeigetaschen der Firma 3M gelegt und die Luft zwischen der Schutzfolie und dem Aufzeichnungsmaterial mittels eines Walzenpaares entfernt.

[0061] Es wurde optisch bestimmt, bei welcher Anzahl der Farbfelder erhöhte Adhäsion oder Verklebung zwischen Aufzeichnungsmaterial und Schutzfolie entstanden war. Die Skala reicht von 0 (kein Kontakt, kein Folienkleben, sehr gut) bis 70 (überall Kontakt, sehr starkes Nasskleben, sehr schlecht).

Trockenkleben

[0062] Auf die weiter hinten beschriebenen erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahl drucker HP 660C mit Originaltinten zehnstufige Farbkeile gedruckt, wobei in Stufe 1 die Grundfarben Blaugrün, Purpur, Gelb, Rot, Grün und Blau in maximaler Dichte gedruckt wurden und anschliessend in den Stufen 2 bis 10 die fehlenden Farben in Schritten von 10 % hinzugedruckt wurden, so dass in Stufe 10 überall das Dreifarbenschwarz (Mischung von Gelb, Purpur und Blaugrün) erhalten wurde.

[0063] Diese Aufzeichnungsmaterialien wurden 1 Stunde bei Raumtemperatur getrocknet, anschliessend 16 Stunden bei 22° C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert, in Zeigetaschen der Firma 3M gelegt und die Luft zwischen der Schutzfolie und dem Aufzeichnungsmaterial mittels eines Walzenpaares entfernt.

[0064] Die Zeigetaschen und das darin eingelegte Bild wurden durch leichten Zug voneinander getrennt. Das Ausmass des Trockenklebens wird in einer Skala von 1 (kein Trockenkleben) bis 4 (sehr starkes Trockenkleben) angegeben. In Anwesenheit von Nasskleben kann Trockenkleben nicht beurteilt werden.

Farbstoffübertragung

[0065] Auf die weiter hinten beschriebenen erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahl drucker EPSON S C 800 (Einstellung "720 dpi Glossy Films, vivid") mit Originaltinten elfstufige Farbkeile mit den Grundfarben Blaugrün, Purpur, Gelb, Rot, Grün, Blau, Dreifarbenschwarz (Mischung von Blaugrün, Purpur und Gelb), Schwarz und Vierfarbenschwarz (Mischung von Blaugrün, Purpur, Gelb und Schwarz) gedruckt, wobei von Stufe 1 mit einer Farbdichte von 100 % die Farbdichte bis Stufe 10 je um 10 % reduziert wurde. Stufe 11 wurde noch mit einer Farbdichte von 5 % bedruckt.

[0066] Sofort nach dem Auswurf des Blattes aus dem Drucker wurde die bedruckte Seite mit der Rückseite des Materials DTGP6-U, erhältlich bei ILFORD Imaging Switzerland GmbH, Freiburg, in Kontakt gebracht und während 16

Stunden auf einer Fläche A4 einem Gewicht von 2.5 kg beschwert.

[0067] Das Ausmass der Farbstoffübertragung wird durch die prozentuale Anzahl der farbigen Felder auf dem Material DTGP6-U angegeben (minimal 0 %, wenn keine Farbstoffübertragung festgestellt wird; maximal 100 %, wenn bei allen gedruckten Farbfeldern Farbstoffübertragung festgestellt wird).

5

Trocknungszeit

[0068] Auf die weiter hinten beschriebenen erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON Stylus Photo (Einstellung "Photo Glossy Paper, vivid") in einem klimatisierten Raum bei 22° C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % mit Originaltinten Farbkeile in den Farben Rot, Grün, Blau (je 100 % Farbdichte) und Vierfarbenschwarz (Mischung von Blaugrün, Purpur, Gelb und Schwarz mit 70 %, 80 %, 90 % und 100 % Farbdichte) gedruckt.

[0069] 15 Sekunden nach dem Auswurf des Blaues aus dem Drucker wurde die bedruckte Seite mit der Rückseite des Materials DTGP6-U in Kontakt gebracht und unter leichtem Druck zwischen zwei weichen PVC-Rollen hindurchgeführt. Nach erfolgter Passage werden die Blätter getrennt und anhand einer mitaufgedruckten Zeitskala die Trocknungszeit an der Stelle abgelesen, bei der kein Farbstofftransfer auf die Rückseite des Materials DTGP6-U mehr festzustellen ist.

Beispiele

20

Beispiel 1

[0070] Ein umgesetztes Aluminiumoxid-hydroxid (Bezeichnung AlOOH mod) mit 2.2 Molprozent des Elements Lanthan aus der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) bezogen auf Al_2O_3 wurde nach der Beschreibung von Beispiel 1a) der Patentanmeldung EP 0'875'394 hergestellt.

[0071] Auf einen transparenten Polyesterträger wurde das folgende Doppelschichtsystem AF (A = Absorptionsschicht unten, F = Tintenaufnahmeschicht oben) (Tabelle 1) gegossen und anschliessend 60 Minuten bei 30° C getrocknet.

[0072] Als Netzmittel wurde Olin 10 G, erhältlich bei Olin Corporation, Norwalk, USA, verwendet. Als Gelatine wurde eine sauer abgebaute Hautgelatine (erhältlich bei Deutsche Gelatinefabriken, Eberbach, Deutschland) verwendet. Als Polyvinylalkohol wurde eine wässrige Lösung (10 Gewichtsprozent, Hydrolysegrad 98 - 99 %, MG 85'000 bis 146'000) (erhältlich bei ALDRICH Chemie, Buchs, Schweiz) verwendet. Als Methylhydroxypropylcellulose wurde eine Mischung von Culminal 100 und Culminal 50 (beide erhältlich bei Aqualon, Wilmington, U.S.A.) verwendet. Als Poly-(2-ethyl-2-oxazolin) wurde Aquazol 200 (erhältlich bei ALDRICH Chemie, Buchs, Schweiz) verwendet. Als Abstandshalter wurde das Produkt Gasil HP39 (erhältlich bei Plüss Staufer AG, Oftringen, Schweiz) verwendet. Als Härter wurde eine wässrige Lösung (3 %) von 2-(4-Dimethyl-carbamoyl-pyridino)ethansulfonat verwendet.

[0073] Der pH-Wert der Giesslösung der Schicht A betrug 3.3, derjenige für die Schicht F wurde auf 4.0 eingestellt.

40

Tabelle 1

Komponente	A	F
Gelatine (St 71862) (g/m^2)		2.4
AlOOH mod (g/m^2)	10	
Essigsäure (g/m^2)	1.201	
Polyvinylalkohol (g/m^2)	1.2	
Methylhydroxypropylcellulose (g/m^2)		1.8
Poly-(2-ethyl-2-oxazolin) (g/m^2)		1.8
Abstandshalter (g/m^2)		0.02
Härter (g/m^2)		0.01
Borsäure (g/m^2)	0.4	
Netzmittel (g/m^2)	0.02	0.045

55

Beispiele 2 - 4

[0074] An Stelle des umgesetzten Aluminiumoxid-hydroxid (Bezeichnung AlOOH mod) mit 2.2 Molprozent des Elements Lanthan aus Beispiel 1 wurde in Beispiel 2 ein umgesetztes Aluminiumoxid-hydroxid mit 2.2 Molprozent des Elements Cer verwendet; in Beispiel 3 ein umgesetztes Aluminiumoxid-hydroxid mit 2.2 Molprozent des Elements Ytterbium und in Beispiel 4 ein umgesetztes Aluminiumoxid-hydroxid mit 2.2 Molprozent des Elements Praseodym.

Vergleichsbeispiele C - 1 und C - 2

[0075] Vergleichsbeispiel C - 1 hat im Vergleich zu Beispiel 1 keine Absorptionsschicht A, sondern allein die Tintenaufnahmeschicht F.

[0076] Vergleichsbeispiel C - 2 hat als Absorptionsschicht A eine Schicht mit 11.2 g/m² Polyvinylalkohol, 0.02 g/m² Netzmittel und 0.4 g/m² Borsäure und als Tintenaufnahmeschicht F die gleiche Schicht wie in Beispiel 1. Die Gesamtschichtdicke von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel C - 2 ist gleich.

Beispiel 5

[0077] Es wird das gleiche umgesetzte Aluminiumoxid-hydroxid (Bezeichnung AlOOH mod) mit 2.2 Molprozent des Elements Lanthan aus der Gruppe der Seltenen Erden wie in Beispiel 1 verwendet.

[0078] Auf einen transparenten Polyesterträger wurde analog zu Beispiel 1 das folgende Doppelschichtsystem AF (A = Absorptionsschicht unten, F = Tintenaufnahmeschicht oben) (Tabelle 2) gegossen und anschliessend 60 Minuten bei 30° C getrocknet.

[0079] Als Hydroxyethylcellulose wurde Tylose H10G4 (erhältlich bei Hoechst, Ludwigshafen, Deutschland) verwendet.

[0080] Der pH-Wert der Giesslösung der Schicht A betrug 3.3, derjenige für die Schicht F wurde auf 4.0 eingestellt.

Tabelle 2

Komponente	A	F
Gelatine (St 71862) (g/m ²)		2.69
AlOOH mod (g/m ²)	10	
Essigsäure (g/m ²)	1.201	
Polyvinylalkohol (g/m ²)	1.2	
Hydroxyethylcellulose (g/m ²)		5.65
Abstandshalter (g/m ²)		0.02
Härter (g/m ²)		0.03
Borsäure (g/m ²)	0.4	
Netzmittel (g/m ²)	0.02	0.05

Vergleichsbeispiele C - 3 und C - 4

[0081] Vergleichsbeispiel C - 3 hat im Vergleich zu Beispiel 5 keine Absorptionsschicht A, sondern allein die Tintenaufnahmeschicht F in höherer Schichtdicke, so dass die Gesamtschichtdicke von Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel C - 3 gleich ist.

[0082] Vergleichsbeispiel C - 4 hat als Absorptionsschicht A eine Schicht mit 11.2 g/m² Polyvinylalkohol, 0.02 g/m² Netzmittel und 0.4 g/m² Borsäure und als Tintenaufnahmeschicht F die gleiche Schicht wie in Beispiel 5. Auch hier ist die Gesamtschichtdicke von Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel C - 4 gleich.

Beispiel 6

[0083] Es wird das gleiche umgesetzte Aluminiumoxid-hydroxid (Bezeichnung AlOOH mod) mit 2.2 Molprozent des Elements Lanthan aus der Gruppe der Seltenen Erden wie in Beispiel 1 verwendet.

[0084] Auf einen transparenten Polyesterträger wurde analog zu den Beispielen 1 und 5 das folgende Doppel-

schichtsystem AF (A = Absorptionsschicht unten, F = Tintenaufnahmeschicht oben) (Tabelle 3) gegossen und anschliessend 60 Minuten bei 30° C getrocknet.

[0085] Als Polyvinylpyrrolidon wurde eine Mischung von Luviskol K30 und Luviskol K90 (beide erhältlich bei BASF, Ludwigshafen, Deutschland) verwendet.

5 [0086] Der pH-Wert der Giesslösung der Schicht A betrug 3.3, derjenige für die Schicht F wurde auf 4.0 eingestellt.

Tabelle 3

Komponente	A	F
Gelatine (St 71862) (g/m ²)		1.68
AlOOH mod (g/m ²)	10	
Essigsäure (g/m ²)	1.201	
Polyvinylalkohol (g/m ²)	1.2	
Hydroxyethylcellulose (g/m ²)		0.54
Polyvinylpyrrolidon (g/m ²)		4.78
Abstandshalter (g/m ²)		0.02
Härter (g/m ²)		0.03
Borsäure (g/m ²)	0.4	
Netzmittel (g/m ²)	0.02	0.05

Vergleichsbeispiele C - 5 und C - 6

[0087] Vergleichsbeispiel C - 5 hat im Vergleich zu Beispiel 6 keine Absorptionsschicht A, sondern allein die Tintenaufnahmeschicht F in höherer Schichtdicke, so dass die Gesamtschichtdicke von Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel C - 5 gleich ist.

[0088] Vergleichsbeispiel C - 6 hat als Absorptionsschicht A eine Schicht mit 11.2 g/m² Polyvinylalkohol, 0.02 g/m² Netzmittel und 0.4 g/m² Borsäure und als Tintenaufnahmeschicht F die gleiche Schicht wie in Beispiel 6. Auch hier ist die Gesamtschichtdicke von Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel C - 6 gleich.

[0089] Für alle diese Aufzeichnungsmaterialien wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Prüfergebnisse erhalten:

Tabelle 4

Beispiel	Nasskleben	Trockenkleben	Trocknungszeit (Minuten)	Farbstoffübertragung (%)
1	0	1	13	2
2	0	1	13	3
3	0	1	12	2
4	0	1	14	1
5	65		> 32	3
6	0	2	> 32	2
C - 1	62		> 32	51
C - 2	62		> 32	52
C - 3	65		> 32	51
C - 4	65		> 32	52
C - 5	70		> 32	25
C - 6	70		> 32	35

[0090] Aus Tabelle 4 ist sofort zu entnehmen, dass die erfindungsgemässen, ein umgesetztes Aluminiumoxid-hydroxid enthaltenden Beispiele 1 bis 6 eine viel geringere Farbstoffübertragung zeigen als die Vergleichsbeispiele C - 1 bis C - 6, die kein umgesetztes Aluminiumoxid-hydroxid enthalten. Die Beispiele 1 bis 4 zeigen weiter, dass alle zur Umsetzung des Aluminiumoxid-hydroxid verwendeten Elemente aus der Gruppe der Seltenen Erden diese Verbesserung hervorbringen.

[0091] Die erfindungsgemässen Beispiele 1 bis 4 besitzen eine wesentlich geringere Trocknungszeit als die Vergleichsbeispiele C - 1 und C - 2, die kein umgesetztes Aluminiumoxid-hydroxid enthalten.

[0092] Die erfindungsgemässen Beispiele 1 bis 4 und 6 zeigen kein Nasskleben im Gegensatz zu den entsprechenden Vergleichsbeispielen C - 1 bis C - 4 und C - 6, die kein umgesetztes Aluminiumoxid-hydroxid enthalten.

[0093] Die erfindungsgemässen Beispiele 1 bis 4, die ein umgesetztes Aluminiumoxid-hydroxid enthalten, zeigen ebenfalls kein Trockenkleben mehr und erfüllen somit alle an sie gestellten Anforderungen.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl Druck, das unter einer oder mehreren Tintenaufnahmeschichten mindestens eine Absorptionsschicht zur Fixierung der Tintenflüssigkeit enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht zusammen mit einem oder mehreren Bindemitteln ein Aluminiumoxid-hydroxid mit 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) bezogen auf Al_2O_3 enthält.
2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid-hydroxid in der Absorptionsschicht 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer der Elemente Lanthan, Cer, Ytterbium und / oder Praseodym enthält.
3. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht das Aluminiumoxid-hydroxid mit 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) in einer Menge von 10 bis 95 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge des Aluminiumoxid-hydroxids und des Bindemittels enthält.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht das Aluminiumoxid-hydroxid mit 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) in einer Menge von 50 bis 91 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge des Aluminiumoxid-hydroxids und des Bindemittels enthält.
5. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht Gelatine und / oder Polyvinylalkohol als Bindemittel enthält.
6. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht Polyvinylalkohol als Bindemittel enthält.
7. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht eine Trockenschichtdicke zwischen 1 μm und 20 μm besitzt.
8. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht eine Trockenschichtdicke zwischen 2 μm und 15 μm besitzt.
9. Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl Druck, das unter einer oder mehreren Tintenaufnahmeschichten mindestens eine Absorptionsschicht zur Fixierung der Tintenflüssigkeit enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht zusammen mit einem oder mehreren Bindemitteln ein Aluminiumoxid-hydroxid mit 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) bezogen auf Al_2O_3 enthält und die Tintenaufnahmeschicht als Bindemittel eine Mischung von Gelatine, Methylhydroxypropylcellulose und Poly-(2-ethyl-oxazolin) enthält.
10. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Tintenaufnahmeschicht eine Trockenschichtdicke zwischen 2 μm und 15 μm besitzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 81 1095

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 761 459 A (ASAHI GLASS CO LTD) 12. März 1997 * Seite 2, Zeile 22 - Zeile 24 * * Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 38 * * Beispiele *	1,9	B41M5/00
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 011, 28. November 1997 & JP 09 187922 A (CANON INC), 22. Juli 1997 * Zusammenfassung *	1,9	
A	S.ENGELS ET AL: "Zur Modifizierung hochreaktiver Aluminiumoxidübergangsformen" Z. ANORG. ALLG. CHEM., Bd. 621, 1995, Seiten 381-387, XP002096550 * das ganze Dokument *	1,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. März 1999	Prüfer Markham, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

2
2
2
2
2